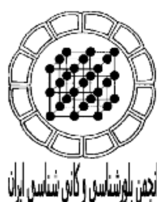


مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

سال بیست و ششم، شمارهٔ دوم، تابستان ۹۷، از صفحهٔ ۴۷۹ تا ۴۸۸

ساخت و بررسی ساختار بلوری-مولکولی و طیفی یک کمپلکس لیگاند-مخلوط جدید از مس(II) با لیگاند دو دندانه ۱ و ۱۰-فنانترولین به همراه سالیسیل آلدهید *S*-بنزیل ایزوتیوسمی‌کربازون

میلاد محجوبی‌زاده[۱]، رضا تکجو[*۱]، ژول ت. مگ[۲]

۱-گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، صندوق پستی ۱۴۳۶-۹۱۷۷۵

۲-گروه شیمی، دانشگاه تولان، نیواورلند، لس آنجلس ۷۰۱۱۸، آمریکا

(دریافت مقاله: ۹۶/۳/۱۳، نسخه نهایی: ۹۶/۸/۱۰)

چکیده: کمپلکس لیگاند-مخلوط مس(II) از واکنش لیگاند سالیسیل آلدهید *S*-بنزیل ایزوتیوسمی‌کربازون هیدروکلرید (H_2L)، نمک مس(II) استات تک‌آبه و ۱و۱۰-فنانترولین (Phen) با فرمول عمومی $[Cu(Phen)_2Cl].H_2L,Cl,H_2O$ تهیه شد. ساختار آن به وسیله‌ی تجزیه‌ی عنصری و طیف‌سنجی فروسرخ شناسایی شد و از پراش پرتوی X تک بلور به منظور شناخت بیشتر ساختار مولکولی کمپلکس مس(II) استفاده شد. در کمپلکس مس(II)، هندسه‌ی هم‌آرایی اطراف اتم مرکزی حدواسط بین هرم با قائده‌ی مربعی و دوهرمی مثلثی است. دو لیگاند ۱و۱۰-فنانترولین (دهنده‌ی NN) به صورت دو دندانه‌ی خنثی، به فلز مرکزی هم‌تافته شده است. جایگاه پنجم با اتم کلر اشغال شده است.

واژه‌های کلیدی: *باز شیف؛ ایزوتیوسمی کربازون؛ کمپلکس مس(II)؛ ساختار بلوری؛ ۱و۱۰-فنانترولین.*

مقدمه

از چشم‌انداز زیست معدنی، کمپلکس‌های مس به‌دلیل شباهت به متالوپروتئین‌ها به‌طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این ترکیب‌های مس، به‌عنوان مکان‌های فعال زیستی بسیار بررسی شده‌اند [۱]. کمپلکس‌های مس پتانسیل بسیاری به عنوان کاتالیزور در حوزه شیمی آلی دارند [۲] و در نقش کاتالیزور در واکنش اکسایش بازها به‌وسیله‌ی پروکسی‌استیک-اسید، مورد پژوهش قرار گرفته‌اند [۳]. پژوهش پیرامون کمپلکس‌های مس، به‌دلیل خواص الکتروشیمیایی، مهارخوردگی [۵،۴] و هم‌چنین رفتار فیزیک نوری آنها بسیار مورد توجه است [۶]. به‌علاوه، تعداد زیادی کمپلکس‌های مس (II) با لیگاندهای باز شیف تهیه و توانایی‌های کاتالیزوری آن‌ها بررسی شده است [۷-۱۰]. برخی از ترکیب‌های مس خواص ضد باکتری، ضد قارچ و ضد سرطان دارند [۱۱]. همچنین مکان فعال تعدادی از متالوآنزیم‌ها شامل مس(II) هستند [۱۲]. کمپلکس‌های لیگاند مخلوط مس(II) با دهنده‌های نیتروژن به عنوان "ترکیب‌های مدل" مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۳،۱۴]. لیگاندهای دهنده نیتروژن می‌توانند فعالیت‌های زیستی را در کمپلکس‌های لیگاند مخلوط بهبود بخشند [۱۵، ۱۶].

واکنش تیوسمی‌کربازید با آلکیل هالیدها، ایزوتیوسمی-کربازیدها را تولید می‌کند که می‌توانند در واکنش‌های تراکمی با آلدهیدها و کتون‌ها شرکت کرده و ایزوتیوسمی کربازون‌ها را تولید کنند [۱۷-۱۹]. انواع آلدهیدها یا کتون‌هایی که به منظور تهیه‌ی ایزوتیوسمی‌کربازون‌ها یا مرکزهای فلزی مختلف از جمله مس استفاده می‌شود، بر فعالیت‌های زیستی آن‌ها تاثیر

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۵۱۳۸۸۰۵۵۳۶، نمابر: ۰۵۱۳۸۷۹۶۴۱۶، پست الکترونیکی: rezatakjoo@yahoo.com

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.479]

می‌گذارد [۲۰]. به‌طور کلی، ایزوتیوسمی‌کربازیدها و مشتق‌های آن‌ها، در کمپلکس‌ها، فعالیت‌های ضد باکتریایی، ضد قارچی [۲۱]، ضد میکروبی، ضد سل [۲۲، ۲۳] و ضد سرطان خون [۲۴، ۲۵] از خود نشان می‌دهند. در حوزه‌ی شیمی کوئوردیناسیون، شیف بازهای یکی از ترکیب‌های مهم در ساخت لیگاندها هستند [۲۶، ۲۷].

۱ و ۱۰-فنانترولین یکی از عامل‌های کی‌لیت‌ساز موثر برای تعدادی از یون‌های فلزی است. این ترکیب به عنوان یک عامل کمپلکس‌ساز به منظور پیش تغلیظ یون‌های فلزی بر کربن فعال (AC) [۲۸]، سیلیکاژل (SG) [۲۹]، کربوکسیلیک اسید (COOH) که با سیلیکاژل پیوند برقرار کرده است [۳۰] و آلومینا [۳۱] استفاده می‌شود.

در این پژوهش، یک کمپلکس $[Cu(Phen)_2Cl].H_2L,Cl,H_2O$ ساخته شده و به وسیله‌ی تجزیه عنصری و طیف فروسرخ شناسایی شد. هم‌چنین ساختار حالت جامد کمپلکس مس(II) بررسی گردید (شمای ۱).

روش‌های تجربی

مواد شیمیایی مورد نیاز در این پژوهش با خلوص بالا خریداری و بدون خالص سازی بیشتر استفاده شدند.

سنتز ترکیب *S*-بنزیل ایزوتیوسمی‌کربازون.هیدروژن‌کلرید

به ۵ میلی‌لیتر مخلوط تعلیقی تیوسمی‌کربازید (۱٫۰۰۰ گرم، ۱۱ میلی مول) در اتانول، ۱٫۴۰۰ گرم، (۱۱ میلی مول) بنزیل-کلرید افزوده شد. محلول حاصل به مدت یک ساعت در حمام آب گرم در دمای ۸۰ °C، تقطیر گردید. در نهایت به این محلول شفاف زرد رنگ، ترکیب سالیسیل‌آلدهید (۱٫۳۰۰ گرم، ۱۱ میلی مول) افزوده شد و تقطیر به مدت یک ساعت ادامه یافت. به این محلول زرد پر رنگ اجازه داده شد تا به آرامی به دمای محیط برسد. رسوب پنبه‌ای سفید رنگ حاصل صاف شده و با اتانول سرد شسته شد. فراورده در دسیکاتور حاوی سلیکاژل در شرایط خلاء خشک گردید.

سنتز ترکیب $[Cu(Phen)_2Cl].H_2L,Cl,H_2O$

۱۰ میلی‌لیتر مخلوط تعلیقی اتانولی سبز رنگ از لیگاند سالیسیل‌آلدهید *S*-بنزیل ایزوتیوسمی‌کربازون.هیدروکلرید (۰٫۱۵ mmol، ۵۰ mg) و نمک مس(II) استات تک‌آبه (۰٫۱۵mmol، ۳۰ mg) به مدت ۱۵ دقیقه همزده شد و ترکیب فنانترولین (۰٫۳۳ mmol، ۶۰ mg) به ظرف واکنش، اضافه گردید. محلول سبز رنگ واکنش به‌مدت یک ساعت در دمای ۸۰°C، تقطیر شد. پس از اتمام واکنش، ظرف واکنش در دمای محیط سرد شد و سپس از محلول واکنش برای بلورگیری اقدام شد. پس از سه روز، بلورهای مکعب مستطیلی سبز رنگ با بازده ۲۳٫۱٪ (برپایه سالیسیل آلدهید *S*-بنزیل‌ایزوتیوسمی-کربازون.هیدروکلرید) در یخچال بدست آمد. بلورهای مورد نظر جداسازی شده و در محیط خشک شدند.

روش‌های مشخصه یابی

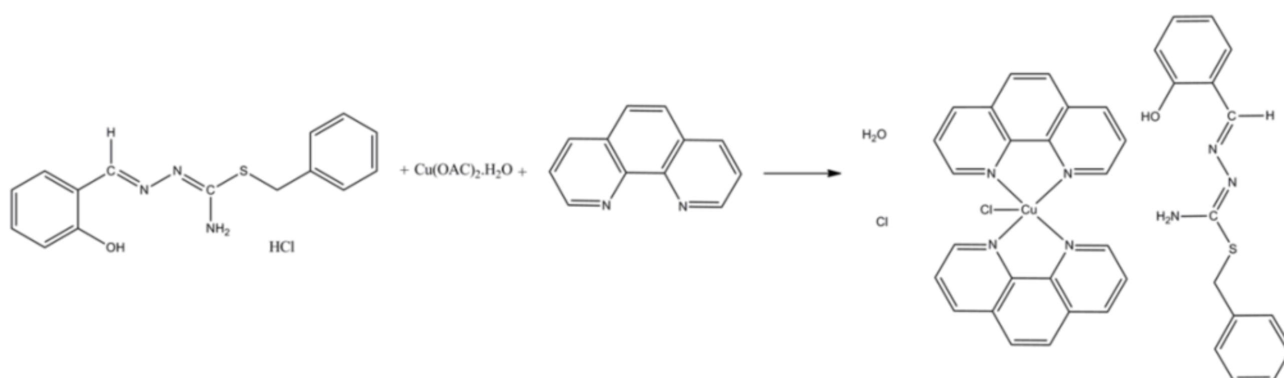
طیف فروسرخ این ترکیب با دستگاه طیف‌سنج مدل Bock 500 در گستره‌ی cm^{-1} ۶۰۰-۴۰۰۰ برای قرص KBr تهیه شده ثبت شد. تجزیه‌ی عنصری C، H، N و S با دستگاه 1112EA ساخت شرکت Thermo Finnigan آمریکا، انجام شد. به‌وسیله‌ی دستگاه جفت شده Bruker Smart APEX (CCD) با تابش ۰٫۷۱۰۷۳ Å حاصل از لامپ $Mo\text{-}K_\alpha$ در دمای اتاق از بلورهای مناسب پراش پرتوی X جمع‌آوری شد. تحلیل ساختار با نرم‌افزار *SHELXT* انجام شد [۳۲-۳۴].

تجزیه‌ی عنصری برای $C_{39}H_{33}Cl_2CuN_7O_2S$، مقدار محاسبه شده: کربن، ۵۸٫۶۸٪؛ هیدروژن، ۴٫۱۷٪؛ نیتروژن، ۱۲٫۲۸٪؛ گوگرد، ۴٫۰۲٪. مقدار تجربی: کربن، ۵۸٫۹۳٪؛ هیدروژن، ۴٫۰۴٪؛ نیتروژن، ۱۲٫۶۷٪؛ گوگرد، ۳٫۴۴٪. طیف فروسرخ (cm^{-1}، KBr): ۳۴۴۵m، ۳۳۷۴w، ۳۲۶۴m، ۳۰۶۲m، ۱۶۵۰s، ۱۵۹۲m، ۱۵۱۴s، ۱۴۴۰m، ۱۲۱۴m، ۱۱۴۳s، ۱۰۴۳w، ۷۶۵m.

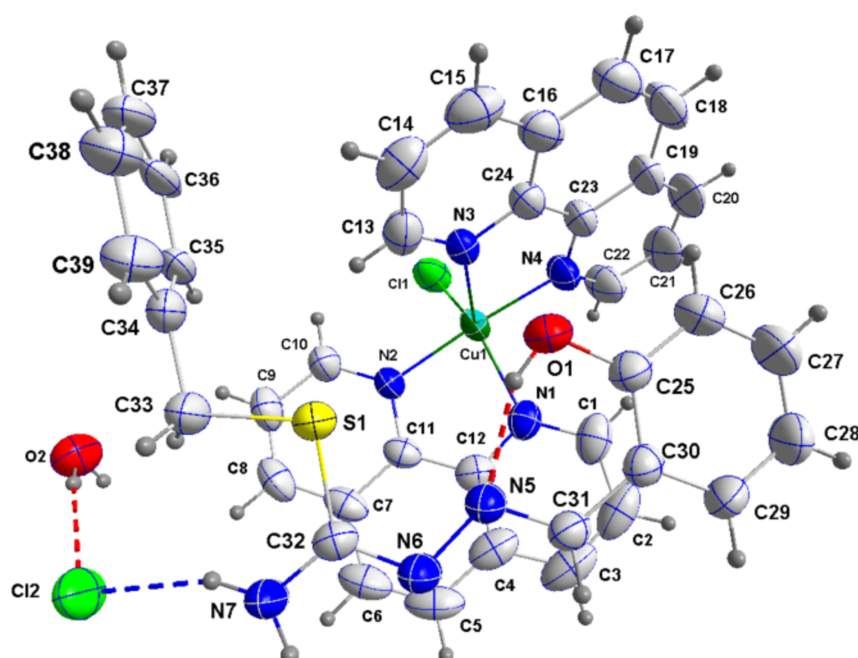
نتایج و بحث

از تقطیر *S*-بنزیل ایزوتیوسمی‌کربازون.هیدروکلرید (H_2L) با $Cu(OAc)_2{\cdot}H_2O$ و ۱و۱۰-فنانترولین با نسبت مولی به ترتیب ۲:۱:۱ در حلال اتانول، کمپلکس لیگاند مخلوط مس(II) به دست آمد. فراورده نهایی بلور سبز مکعبی با نقطه ذوب ۱۶۹ °C است. ترکیب در هوا پایدار است. نتایج فیزیکی و تحلیلی با فرمول تجربی سازگار هستند. ترکیب مس(II) حلالیت خوبی در DMF و DMSO دارد و در حلال‌های آلی رایج مثل متانول، استون، کلرفرم و دی اتیل اتر، *n*-هگزان نامحلول است. بررسی بلورشناسی کمپلکس مس (II) به روش پراش پرتوی X نشان می‌دهد که ساختار ماده با ساختار پیشنهادی حدواسط بین هرم با قائده‌ی مربع و دوهرمی مثلثی که چهار جایگاه توسط اتم‌های دهنده نیتروژن لیگاندهای ۱ و ۱۰-فنانترولین و جایگاه پنجم توسط اتم کلر اشغال شده است، همخوانی دارد. هم‌چنین یک لیگاند آزاد سالیسیل آلدهید *S*-بنزیل ایزوتیوسمی‌کربازون، یک اتم کلر و یک مولکول آب در شبکه بلوری آن وجود دارد. طبق بررسی‌های انجام شده، مراحل سنتز این کمپلکس به صورت شکل ۱ است.

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.479]



شمای ۱ مراحل تهیه‌ی کمپلکس $[Cu(Phen)_2Cl].H_2L,Cl,H_2O$.



شکل ۱ نمایی از ترکیب $[Cu(Phen)_2Cl].H_2L,Cl,H_2O$.

بررسی طیف فروسرخ

در طیف فروسرخ ترکیب مس(II)، در $3062\ cm^{-1}$ نوار ارتعاش کششی گروه عاملی هیدروکسید فنولی مشاهده می‌شود. این جذب به‌دلیل برقراری پیوند هیدروژنی درون مولکولی بین گروه هیدروکسیل فنولی و نیتروژن هیدرازینی (N5) در بسامدهای کمتر از مقدار قابل انتظار ظاهر می‌شود. ارتعاش‌های بسیار ضعیف در گستره $2600\ cm^{-1}$ تا $2900\ cm^{-1}$ به پیوند C-H حلقه‌ی آروماتیک نسبت داده می‌شود، هم چنین نوار جذبی مربوط به $\nu(C=C)$ در $1440\ cm^{-1}$ دیده می‌شود. بسامد جذبی مشاهده شده در $1143\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O است. ارتعاش کششی پیوند آزومتینی (C=N) باعث ظهور یک نوار با شدت متوسط در $1592\ cm^{-1}$ می‌شود. بسامد ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه NH_2 در $3264\ cm^{-1}$ و $3374\ cm^{-1}$ دیده می‌شود. نوار تیز در $1650\ cm^{-1}$، به احتمال زیاد مربوط به بسامد ترکیبی دو ارتعاش $\nu(C=N) + \delta(NH_2)$ است. خمش خارج از صفحه‌ی پیوند C-S در $765\ cm^{-1}$ قابل مشاهده است. نوار جذبی مشاهده شده در $1043\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی $\nu(N-N)$ و قله قوی مشاهده شده در $1514\ cm^{-1}$ نیز به احتمال زیاد مربوط به ترکیب ارتعاش‌های $\nu(C=N)+\nu(C=C)$ است. حذف نشدن بسامد کششی مربوط به گروه OH لیگاند H_2L ($3062\ cm^{-1}$) بیانگر کوئوردینه نشدن اتم اکسیژن فنولی به اتم فلز مرکزی

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.479]

است. انرژی مدهای حلقه ۱و۱۰-فنانترولین ((ν(CC) و ν(CN)) در cm^{-1} ۱۶۲۰، cm^{-1} ۱۵۰۵، cm^{-1} ۱۴۱۹، cm^{-1} ۱۳۴۱، cm^{-1} ۱۲۹۳ و cm^{-1} ۷۶۵ با کمپلکس شدن با مس (II) افزایش می‌یابد، در حالی‌که نوار نزدیک به ناحیه‌ی cm^{-1} ۱۵۸۸ تقریبا بدون تغییر می‌ماند [۳۵، ۳۶]. نوار cm^{-1} ۱۵۱۴ به ارتعاش تنفسی پیریدین نسبت داده می‌شود. نوار مشاهده شده در cm^{-1} ۳۴۴۵ به وجود آب در شبکه نسبت داده می-شود.

بررسی ساختار بلوری ترکیب $[Cu(Phen)_2Cl].H_2L,Cl,H_2O$

ساختار کمپلکس مس(II) به‌وسیله‌ی پراش پرتوی X تک بلور بدست آمد. ساختار مولکولی کمپلکس مس(II) در شکل ۱ نشان داده شده است. داده‌های بلورشناسی این ترکیب در جدول ۱ آورده شده است. طول و زاویه پیوندهای انتخاب شده در جدول ۲ خلاصه شده است. این بلور در سیستم سه میلی با گروه فضایی $P\overline{1}$ با پارامترهای یاخته یکه a =۱۰٫۸۷۸(۲) Å، b =۱۱٫۴۵۷(۲) Å، c =۱۶٫۲۶۷(۳) Å، α =۹۸٫۲۸۶(۳)°، β =۱۰۳٫۰۲۵(۳)°، γ =۱۰۹٫۱۸۹(۳)° متبلور می‌شود. τ تریگونالیتی این ترکیب ۰٫۵۲ است، از این رو کمپلکس آرایش حدواسط بین هرم با قائده‌ی مربع و دوهرمی مثلثی اطراف یون فلز مرکزی دارد [۳۷]. لیگاند به عنوان یک عامل دهنده‌ی نیتروژن دو دندانه‌ی خنثی رفتار می‌کند. فضای هم آرایی شامل چهار اتم نیتروژن خنثی دو مولکول ۱و۱۰-فنانترولین است. جایگاه باقیمانده ساختار توسط اتم کلر اشغال می‌شود.

جدول ۱ داده‌های بلورشناسی مربوط به ترکیب $[Cu(Phen)_2Cl].H_2L,Cl,H_2O$.

فرمول	$C_{۲۹}H_{۲۳}Cl_{۲}CuN_{۷}O_{۲}S$
F_w	۷۹۸٫۲۲
a (Å)	۱۰٫۸۷۸(۲)
b (Å)	۱۱٫۴۵۷(۲)
c (Å)	۱۶٫۲۶۷(۳)
α (*deg*)	۹۸٫۲۸۶(۳)
β (*deg*)	۱۰۳٫۰۲۵(۳)
γ (*deg*)	۱۰۹٫۱۸۹(۳)
space group	$P\bar{1}$
D_{calcd} (g/cm^3)	۱٫۴۶۳
Z	۴
crystal system	سه میلی
volume (Å^3)	۱۸۱۲٫۲(۷)
F(000)	۸۲۲
ضریب جذب (mm^{-1})	۰٫۸۵۴
Reflns .collected	۱۷۲۳۴
unique reflns.	۸۷۵۰
شاخص نیکویی برازش	۱٫۰۰۰
R_{int}	۰٫۰۳۲۰
R_1 [I >2σ(I)]	۰٫۰۴۷۱
wR_2 [I >2σ(I)]	۰٫۱۱۲۷
R_1 (all data)	۰٫۰۸۵۶
wR_2 (all data)	۰٫۱۲۶۶
largest diff. peak and hole (eÅ^{-3})	۰٫۵۰۰ و -۰٫۳۱۰

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.479]

جدول ۲ گزیده‌ای از طول (Å) و زاویه‌های (°) پیوندی در ترکیب $[Cu(Phen)_2Cl].H_2L,Cl,H_2O$.

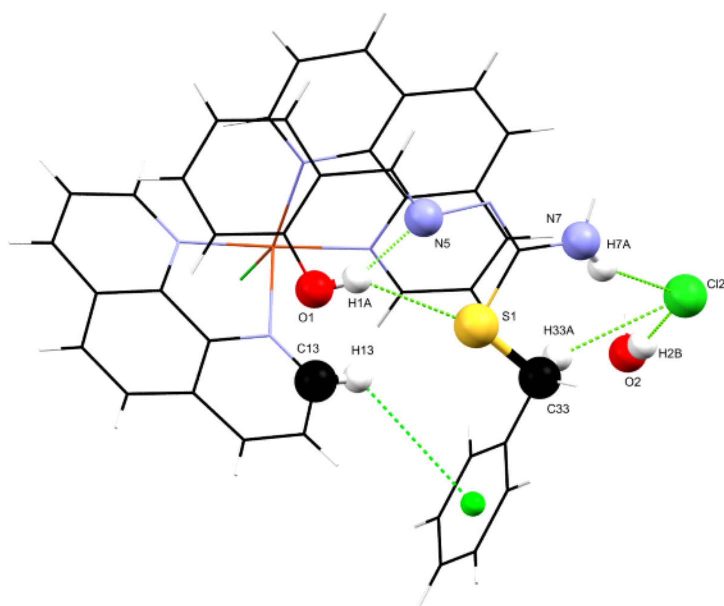
زاویه پیوند (°)		طول پیوند Å	
N1-Cu1-N4	۹۳٫۸۴(۹)	Cu1–N1	۲٫۰۸۷(۲)
N4-Cu1-N3	۷۹٫۹۷(۸)	Cu1–N2	۱٫۹۹۳۳(۱۹)
N3-Cu1-N2	۹۷٫۸۳(۸)	Cu1–N3	۲٫۱۶۷(۲)
N2-Cu1-N1	۸۱٫۰۱(۸)	Cu1–N4	۱٫۹۹۱(۲)
N1-Cu1-Cl1	۱۴۱٫۵۹(۶)	Cu1–Cl1	۲٫۲۸۳۰(۹)
N4-Cu1-Cl1	۹۲٫۸۱(۷)		
N3-Cu1-Cl1	۱۰۶٫۵۱(۶)		
N2-Cu1-Cl1	۹۳٫۹۵(۶)		

پیوندهای دهنده‌ی مس Cu1-N1، Cu1-N2، Cu1-N3، Cu1-N4 و Cu1-Cl1 به‌ترتیب با طول پیوندهای ۲٫۰۸۷(۲)، ۱٫۹۹۳۳(۱۹)، ۲٫۱۶۷(۲)، ۱٫۹۹۱(۲) و ۲٫۲۸۳۰(۹) Å هستند، که توسط مقادیر مشاهده شده برای این دسته از کمپلکس‌های مس(II) تایید می‌شود [۳۷، ۳۸]. هشت زاویه‌ی پیوندی N1-Cu1-N4، N4-Cu1-N3، N3-Cu1-N2، N2-Cu1-N1، N1-Cu1-Cl1، N4-Cu1-Cl1، N3-Cu1-Cl1 و N2-Cu1-Cl1 پیرامون اتم فلز مرکزی به‌ترتیب دارای مقادیر ۹۳٫۸۴(۹)°، ۷۹٫۹۷(۸)°، ۹۷٫۸۳(۸)°، ۸۱٫۰۱(۸)°، ۱۴۱٫۵۹(۶)°، ۹۲٫۸۱(۷)°، ۱۰۶٫۵۱(۶)° و ۹۳٫۹۵(۶)° هستند. اختلاف معنادار بین دو زاویه‌ی N4-Cu1-N3، N2-Cu1-N1 و دو زاویه N1-Cu1-N4، N3-Cu1-N2 به دلیل تشکیل حلقه‌ی پنج عضوی کی‌لیت است. این مشاهده برای کمپلکس‌های مس (II) دیگر نیز گزارش شده است [۳۹، ۴۰]. جالب این است که اتم کلر به اتم N4 حلقه ۱و۱۰-فنانترولین نزدیک‌تر است، چنان که با مقایسه زاویه‌ی N4-Cu1-Cl1 (۹۲٫۸۱(۷)°) و زاویه‌های N1-Cu1-Cl1 (۱۴۱٫۵۹(۶)°)، N3-Cu1-Cl1 (۱۰۶٫۵۱(۶)°) و N2-Cu1-Cl1 (۹۳٫۹۵(۶)°) نشان داده شده است. این پدیده ممکن است به‌دلیل آثار فضایی باشد. طول و زاویه‌های پیوندهای هیدروژنی در جدول ۳ ارائه شده است. در واحد بی‌تقارن این ترکیب، شش برهم‌کنش درون مولکولی O1-H1A···N5، O1-H1A···S1، N7-H7A···Cl2، C33-H33A···Cl2، O2-H2B···Cl2 و C13-H13···π به‌ترتیب با طول پیوندهای ۱٫۸۱۱ Å، ۲٫۹۳۸ Å، ۲٫۳۹۴ Å، ۲٫۹۳۴ Å، ۲٫۳۴۹ Å و ۳٫۴۲۹ Å وجود دارد (شکل ۲). در این کمپلکس، پیوندهای هیدروژنی C15-H15···O1[i] و N7-H7B···N6[ii] (symmetry code *i*: 1-*x*,1-*y*,-*z*; *ii*: 1-*x*,1-*y*,1-*z*) به‌ترتیب با طول پیوندهای ۲٫۳۹۱ Å و ۲٫۱۱۳ Å سبب گسترش یک‌بعدی این بلور در جهت محور *c* می‌شوند (شکل ۳). برهم‌کنش C20-H20···π : C34-C39(C[iii]) (symmetry code *iii*: *x*,*y*,1+*z*) با طول پیوند ۲٫۸۶۵ Å سبب رشد دوبعدی این بلور در جهت محور *a* می‌شود (شکل ۴). هم‌چنین در این کمپلکس، پیوند هیدروژنی C2-H2···Cl2[iv] (symmetry code *iv*: 1+*x*,1+*y*,*z*) با طول پیوند ۲٫۹۱۸ Å سبب گسترش بعد سوم این بلور در جهت محور *b* می‌شود (شکل ۵).

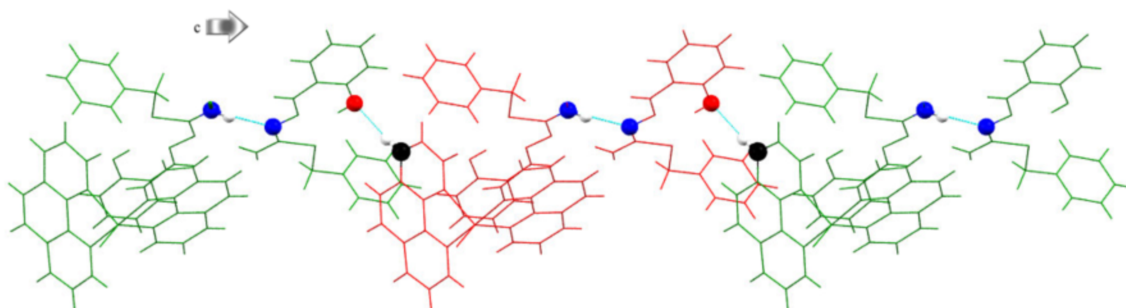
جدول ۳ جزییات پیوند هیدروژنی (طول پیوند بر حسب Å).

D–H•••A	d(D–H)	d(H•••A)	d(D–A)	<(DHA)
O1–H1A•••S1	۰٫۸۷	۲٫۹۴	۳٫۶۱۷(۲)	۱۳۶٫۳
O1–H1A•••N5	۰٫۸۷	۱٫۸۱	۲٫۶۱۲(۳)	۱۵۲٫۰
N7–H7A•••Cl2	۰٫۹۱	۲٫۳۹	۳٫۲۵۴(۲)	۱۵۷٫۴
N7–H7B•••N6	۰٫۹۱	۲٫۱۱	۳٫۰۱۲(۳)	۱۶۹٫۶
O2–H2B•••Cl2	۰٫۸۷	۲٫۳۵	۳٫۲۰۳(۲)	۱۶۷٫۱
O2–H2A•••Cl2	۰٫۸۷	۲٫۴۶	۳٫۳۳۲(۳)	۱۷۶٫۷

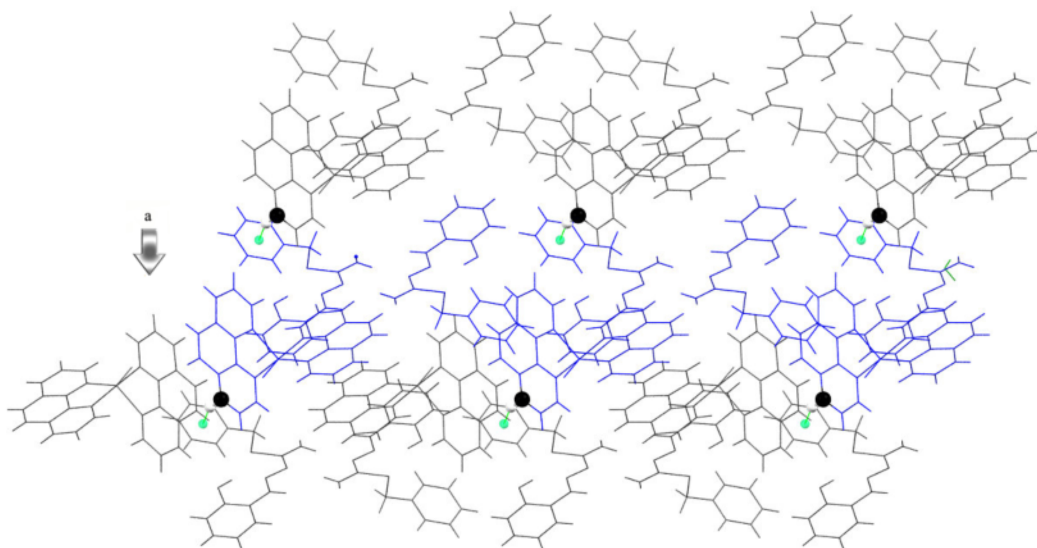
[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.479]



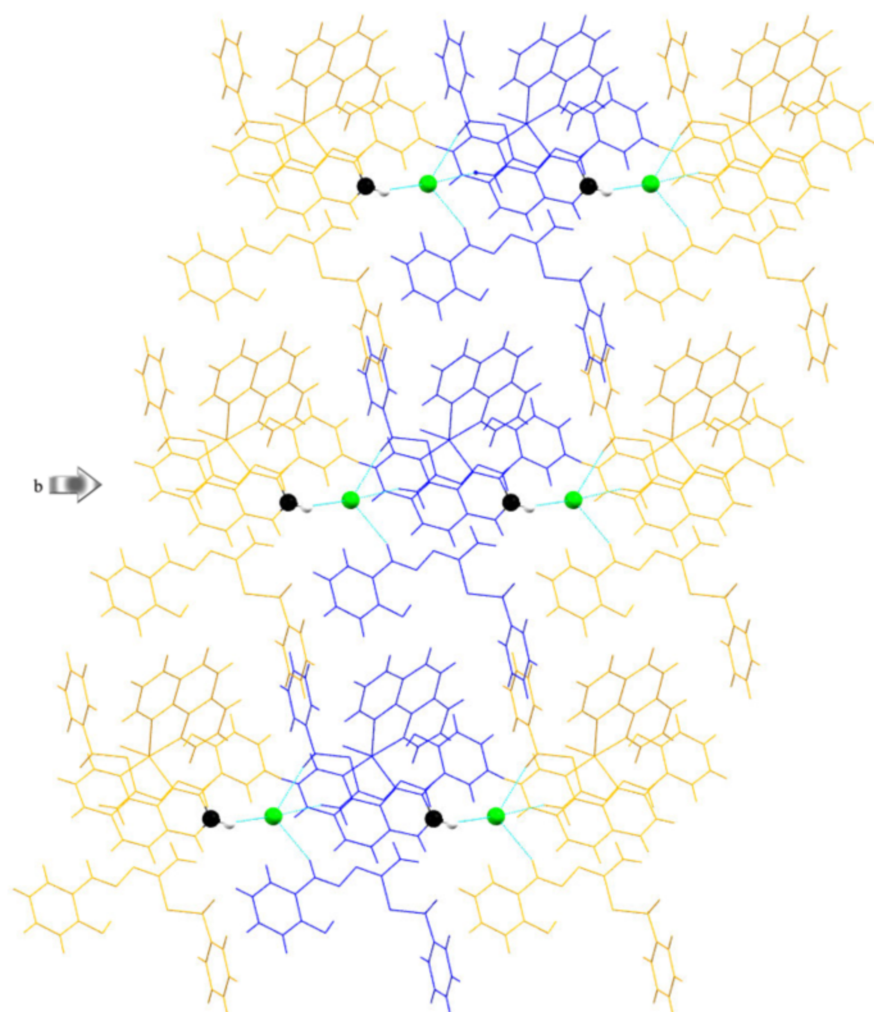
شکل ۲ برهم‌کنش‌های درون مولکولی در ترکیب $[Cu(Phen)_2Cl].H_2L,Cl,H_2O$.



شکل ۳ گسترش یک بعدی کمپلکس $[Cu(Phen)_2Cl].H_2L,Cl,H_2O$ در راستای محور *c* از طریق پیوندهای هیدروژنی C15-H15···O1[i] و N7-H7B···N6[ii] (symmetry code *i*: 1-*x*,1-*y*,-*z*; *ii*: 1-*x*,1-*y*,1-*z*).



شکل ۴ رشد دو بعدی کمپلکس $[Cu(Phen)_2Cl].H_2L,Cl,H_2O$ در راستای *a* از طریق برهم‌کنش C20-H20···π : C34-C39)Cg^{iii}) (symmetry code *iii*: *x*,*y*,1+*z*).



شکل ۵ گسترش سه‌بعدی کمپلکس $[Cu(Phen)_2Cl].H_2L,Cl,H_2O$ از طریق پیوند هیدروژنی $C2\text{-}H2\cdots Cl2^{iv}$ (symmetry code *iv*: 1+*x*,1+*y*,*z*).

برداشت

یک لیگاند دهنده‌ی نیتروژن متقارن (Phen) و کمپلکس مس (II) آن با ترکیب $[Cu(Phen)_2Cl].H_2L,Cl,H_2O$ تهیه شد. کمپلکس فلزی به‌وسیله تجزیه‌ی عنصری و طیف‌سنجی فروسرخ شناسایی شد. به‌علاوه، پراش پرتوی X برای شناسایی کمپلکس فلزی انجام شد. تجزیه‌های عنصری کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد با مقادیر نظری همخوانی خوبی دارند. از بلورشناسی پرتوی X نتیجه گرفته می‌شود که هر یک از دو لیگاند ۱و۱۰-فنانترولین به عنوان یک کی‌لیت دو دندانه‌ی خنثی از طریق دو اتم نیتروژن به فلز مرکزی و همچنین یک اتم کلر به فلز مرکزی کوئوردینه شده است. نتایج یک ترکیب پنج کوئوردینه حدواسط بین هرم با قائده‌ی مربع و دوهرمی مثلثی را برای مس نشان می‌دهند. همچنین شش برهم‌کنش درون مولکولی O1-H1A···N5، O1-H1A···S1، N7-H7A···Cl2، C33-H33A···Cl2، O2-H2B···Cl2 و C13-H13···π در واحد بی‌تقارن این ترکیب وجود دارد. در این کمپلکس، پیوندهای هیدروژنی $C15\text{-}H15\cdots O1^{i}$ و $N7\text{-}H7B\cdots N6^{ii}$ (symmetry Code *i*: 1-*x*,1-*y*,-*z*; *ii*: 1-*x*,1-*y*,1-*z*) موجب رشد یک‌بعدی این ترکیب می‌شوند. همچنین برهم‌کنش C20-H20···π : C34-C39)Cg^{iii} (symmetry code *iii*: *x*,*y*,1+*z*) باعث گسترش دوبعدی این بلور می‌شود.

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.479]

در آخر پیوند هیدروژنی $C2\text{-}H2\cdots Cl2^{iv}$ (symmetry code (*iv*: 1+*x*,1+*y*,*z* سبب گسترش سه بعدی این بلور می‌شود.

قدردانی

نویسندگان این مقاله، مراتب قدردانی خود را از حمایت‌های مالی دانشگاه فردوسی مشهد در انجام این پروژه (طرح ۳/۳۷۰۱۴) ابراز می‌کنند.

کد CCDC ۱۵۴۴۰۹۷ حاوی داده‌های بلورشناسی برای این ترکیب است که می‌تواند بدون هزینه از www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif بارگذاری شود.

مراجع

[1] Cotelesage J.J.H., Pushie M.J., Grochulski P., Pickering I.J., George G.N., *"Metalloprotein active site structure determination: Synergy between X-ray absorption spectroscopy and X-ray crystallography"*, Journal of Inorganic Biochemistry 115 (2012) 127-137.

[2] Pathan N.B., Rahatgaonkar A.M., Chorghade M.S., *"Metal-organic framework $Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3$ catalyzed Aldol synthesis of pyrimidine-chalcone hybrids"*, Catalysis Communications 12 (2011) 1170-1176.

[3] Gradinaru J., Forni A., Simonov Y., Popovici M., Zecchin S., Gdaniec M., Fenton D.E., *"Mononuclear nickel(II) and copper(II) complexes with Schiff base ligands derived from 2,6-diformyl-4-methylphenol and S-methylisothiosemicarbazones",* Inorganica Chimica Acta 357 (2004) 2728-2736.

[4] Naskar J.P., Guhathakurta B., Lu L., Zhu M., *"Oximato bridged dinuclear copper(II) complexes: Synthesis, crystal structure, magnetic, thermal, electrochemical aspects and BVS analysis"*, Polyhedron 43 (2012) 89-96.

[5] Aytaç A., *"Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of –Br and –OCH_2CH_3 substituted Schiff bases as corrosion inhibitors for aluminum in acidic media"*, Journal of Materials Science 45 (2010) 6812-6818.

[6] Jia J., Tian Y., Li Z., *"Mesoporous silica doped with a chemosensor based on phosphorescent copper(I) complex: Synthesis, characterization, photophysical property, and sensing behavior towards molecular oxygen*", Synthetic Metals 161 (2011) 1377-1382.

[7] Pardey A.J., Rojas A.D., Yánez J.E., Betancourt P., Scott C., Chinea C., Urbina C., Moronta D., Longo C., *"Spectroscopic characterization of coordination complexes based on dichlorocopper(II) and poly(4-vinylpyridine): Application in catalysis",* Polyhedron 24 (2005) 511-519.

[8] Hakimi M., Vahedi H., Takjoo R., Rezaeifard A., *"Nanoporous Silica Supported Novel Copper (II) Thiosemicarbazone Complexes as Selective and Reusable Catalysts for Oxidation of Alcohols Using H_2O_2",* International Journal of ChemTech Research 4 (2012)1658-1665.

[9] Hu Z., Kerton F.M., *"Room temperature aerobic oxidation of alcohols using CuBr2 with TEMPO and a tetradentate polymer based pyridyl-imine ligand"*, Applied Catalysis A: General 413-414 (2012) 332-339.

[10] Heshmatpour F., Rayati S., Afghan H.M., Abdolalian P., Neumueller B., *"Copper(II) Schiff base complexes derived from 2,2'-dimethyl-propandiamine: Synthesis, characterization and catalytic performance in the oxidation of styrene and cyclooctene"*, Polyhedron 31(2012) 443-450.

[11] Wang Q., Bi C.F., Fan Y.H., Zhang X., Zuo J., Liu S.B., *"A novel copper(II) complex with Schiff base derived from o-vanillin and L-methionine: Syntheses and crystal structures"*, Russian Journal of Coordination Chemistry 37 (2011) 228-234.

[12] Arion V.B., Rapta P., Telser J., Shova S.S., Breza M., Lušpai M., J. Kožišek. *"Syntheses, Electronic Structures, and EPR/UV-Vis-NIR Spectroelectrochemistry of Nickel(II), Copper(II), and Zinc(II) Complexes with a Tetradentate Ligand Based on S-Methylisothiosemicarbazide",* Inorganic Chemistry 50 (2011) 2918-2931.

[13] Tong M.L., Li L.J., Mochizuki K., Chang H.C., Chen X.M., Kitagawa S., "*A novel three-dimensional coordination polymer constructed with mixed-valence dimeric copper(I,II) units*", Chemical Communications (2003) 428-429.

[14] King P.B., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry,* John Wiley & Sons, New York, NY (1994) 829.

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.479]

[15] Feng-Tai Chen C., Tang G.-R., Jin G.-X., *"Novel nickel(II) and copper(II) complexes with phenoxy-imidazole ligands: Syntheses, crystal structures and norbornene addition polymerization"*, Journal of Organometallic Chemistry 692 (2007) 3435-3442.

[16] Takjoo R., Mague J., Akbari A., Ebrahimipour S.Y., *"Synthesis, structural, and thermal analyses of copper(II) and oxido-vanadium(IV) complexes of 4-bromo-2-(((5-chloro-2-hydroxyphenyl)imino)methyl)phenol"*, Journal of Coordination Chemistry 66 (2013) 2852-2862.

[17] Kurt Y.d., Ulküseven B., Tuna S., Ergüven M., Solakoğlu S., *"Iron(III) and nickel(II) template complexes derived from benzophenone thiosemicarbazones"*, Journal of Coordination Chemistry 62 (2009) 2172-2181.

[18] Kurt Y.D., Ulküseven B., *"Unusual template condensation of benzophenone* thiosemicarbazones *and salicylaldehydes with nickel(II)"*, Journal of Coordination Chemistry 63 (2010) 828-836.

[19] Refat M.S., El-Deen I.M., Anwer Z.M., El-Ghol S., *"Spectroscopic studies and biological evaluation of some transition metal complexes of Schiff-base ligands derived from 5-arylazo-salicylaldehyde and thiosemicarbazide"*, Journal of Coordination Chemistry 62 (2009) 1709-1718.

[20] Beraldo H., Gambino D. *"The wide pharmacological versatility of semicarbazones, thiosemicarbozones and their metal complexes"*, Mini-Reviews in Medicinal Chemistry 4 (2004) 31.

[21] Kizilcikli İ., Kurt Y.D., Akkurt B., Genel A.Y., Birteksz S., Ulküseven B., *"Antimicrobial activity of a series of thiosemicarbazones and their ZnII and PdII complexes"*, Folia Microbiologica, 52 (2007) 15-25.

[22] Cocco M.T., Congiu C., Onnis V., Pellerano M.L., Logu A. De., *"Synthesis and antimycobacterial activity of new S-alkylisothiosemicarbazone derivatives"*, Bioorganic and Medicinal Chemistry, 10 (2002) 501-506.

[23] Amit N., Rahul J., "Recent Advances in New Structural Classes of Anti-Tuberculosis Agents", Current Medicinal Chemistry 12 (2005) 1873-1886.

[24] Atasever B., Ulküseven B., Bal-Demirci T., Erdem-Kuruca S., Solakoğlu Z., *"Cytotoxic activities of new iron(III) and nickel(II) chelates of some S-methyl-thiosemicarbazones on K562 and ECV304 cells"*, Investigational New Drugs 28 (2010) 421-432.

[25] Belicchi-Ferrari M., Bisceglie F., Casoli C., Durot S., Morgenstern-Badarau I., Pelosi G., Pilotti E., Taras-coni P., *"Copper(II) and Cobalt(III) Pyridoxal Thiosemicarbazone Complexes with Nitroprusside as Counterion: Syntheses, Electronic Properties, and Antileukemic Activity"*, Journal of Medicinal Chemistry 48 (2005) 1671-1675.

[26] Makode J.T., Yaul A.R., Bhadange S.G., Aswar A.S., *"Physicochemical characterization, thermal, and electrical conductivity studies of some transition metal complexes of bis-chelating Schiff base"*, Russian Journal of Inorganic Chemistry 54 (2009) 1372-1377.

[27] Takjoo R., Ramsami P., Mague J., Hasani Z., Rhyman L., *"Dioxidomolybdenum(VI) complexes of allyl N'-2-hydroxy-3-methoxybenzylidenecarbamohydrazonothioate: Synthesis, spectral, and theoretical investigations"*, Journal of Coordination Chemistry 69 (2016) 1100-1109.

[28] Mikula B., Puzio B., *"Determination of trace metals by ICP-OES in plant materials after preconcentration of 1,10-phenanthroline complexes on activated carbon"*, Talanta, 71 (2007) 136-140.

[29] Mikula B., Puzio B., & Feist B., *"Preconcentration of Cd(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), and Cu(II) by solid-phase extraction method using 1,10-phenanthroline"*, Journal of Analytical Chemistry 64 (2009) 786-790.

[30] Mikula B., Puzio B., Feist B., *"Application of 1,10-phenanthroline for preconcentration of selected heavy metals on silica gel"*, Microchimica Acta 166 (2009) 337-341.

[31] Shabani A.M.H., Dadfarnia S., Dehghani Z., *"On-line solid phase extraction system using 1,10-phenanthroline immobilized on surfactant coated alumina for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper and cadmium"*, Talanta 79 (2009) 1066-1070.

methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane] copper (II) perchlorate", Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. (1984) 1349-1356.

[38] Galesic N., Trojko R., Leovac V.M., *"Structure of (2,4-dihydroxybenzaldehyde S-methylisothiosemicarbazonato) isothiocyanato Copper(II)-dihydrate",* Zeitschrift Für Kristallographie 203 (1993) 57-66.

[39] Takjoo R., Akbari A., Ahmadi M., Amiri Rudbari H., Bruno G., *"New 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde S-ethylisothiosemicarbazone and its mixed-ligand Cu(II) complex with imidazole: synthesis, characterization and DFT calculation",* Central European Journal of Chemistry (11) (2013) 1844-1851.

[40] Bourosh P.N., Zhovmir F.K., Simonov Y.A., Dvorkin A.A., Gerbeleu N.V., *"Crystalline and molecular-structure of S-methyl-N'-(3-carboxysalicylidene)isothiosemicarbazidato-O,N^1,N^4(2-)-(ammine) Copper(II)",* Koordinatsionnaya Khimiya 19 (1993) 864-867.

[32] Bruker-AXS3, SADABS, SAINT, SHELXTL, Madison, WI , 2016.

[33] Sheldrick G. M., SHELXT, Acta Crystallographica Section A 71 (2015a) 3-8.

[34] Sheldrick G. M., SHELXL-2014, Acta Crystallographica Section C 71 (2015b) 3-8.

[35] Ueno K., Martell A.E., *"Infrared study of metal chelates of bisacetylacetoneethylenediimine and related compounds",* Journal of Physical Chemistry 59 (1955) 998-1004.

[36] Campos-Vallette M.M., Clavijo R.E., Mendizabal F., Zamudio W., Baraona Ruth, Diaz G., *"Infrared spectrum of the bis-(1,l0-phenanthroline) Cu(I) and Cu(II) perchlorate complexes",* Vibrational Spectroscopy 12 (1996) 37-44.

[37] Addison A. W., Rao N. T., Reedijk J., van Rijn J., Verschoor G. C., "*Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-*

[DOI: 10.29252/ijcm.26.2.479]